

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

1017 U.S. PTO
09/960498
09/24/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-298019 ✓

出 願 人

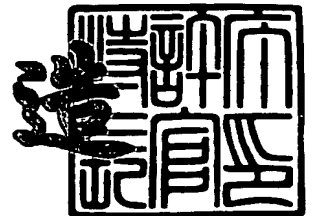
Applicant(s):

株式会社デンソー
株式会社日本自動車部品総合研究所

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3076751

【書類名】	特許願
【整理番号】	TIA1805
【提出日】	平成12年 9月29日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	B01J 21/16
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】	田中 政一
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
【氏名】	近藤 寿治
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動
	車部品総合研究所内
【氏名】	中西 友彦
【発明者】	
【住所又は居所】	愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会社日本自動
	車部品総合研究所内
【氏名】	小池 和彦
【特許出願人】	
【識別番号】	000004260
【氏名又は名称】	株式会社デンソー
【代表者】	岡部 弘
【特許出願人】	
【識別番号】	000004695
【氏名又は名称】	株式会社日本自動車部品総合研究所
【代表者】	小林 久徳
【代理人】	
【識別番号】	100067596

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 求馬

【電話番号】 052-683-6066

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105118

【包括委任状番号】 9105130

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体および触媒再生方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状の担体に、触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体であって、被浄化ガス流れの上流側端面に近接して、被浄化ガス中の触媒被毒成分を捕集するトラップ層を設けたことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 2】 上記トラップ層が、表面に多孔質セラミックをコートしたモノリス状の担体に、上記触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させてなる請求項 1 記載のセラミック触媒体。

【請求項 3】 基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状の担体に、触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体であって、上記担体の被浄化ガス流れの少なくとも上流側端部に、被浄化ガス中の触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させて、該触媒被毒成分を捕集するトラップ層を設けたことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 4】 上記触媒が、貴金属からなる主触媒成分と、触媒被毒を受ける助触媒成分を有し、この助触媒成分を、上記被毒成分を吸着するトラップ成分として用いる請求項 1 ないし 3 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 5】 基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状の担体に、触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体であって、触媒被毒を受ける触媒の近傍に、被浄化ガス中の触媒被毒成分との反応によって生成する化合物を分解する触媒を配置したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 6】 基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状の担体に、触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体を再生する方法であって、上記担体を加熱する加熱手段を設け、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、上記加熱手段により上記担体を加熱し、触媒被毒成分を分解除去することを特徴とする触媒再生方法。

【請求項 7】 上記細孔が、上記基材セラミックの構成元素の一部を価数の異なる他の元素で置換することにより形成される欠陥からなり、上記価数の異なる

る他の元素が、触媒能を有する金属元素である請求項 1 ないし 6 のいずれか記載のセラミック触媒体および触媒再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒等に用いられるセラミック触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境保護のため、自動車の燃料向上によるCO₂排出量の低減と排出ガスのクリーン化が要求されている。この対応策として、従来より三元触媒が広く使用され、さらに、ディーゼルエンジンではNO_x吸蔵還元触媒等の採用が急増している。これら触媒は、通常、高耐熱性のコーディエライトよりなるモノリス担体の表面を、 γ -アルミナ等の高比表面積材料で被覆（コート）し、Pt、Rh等の貴金属触媒を担持してなる。NO_x吸蔵還元触媒は、主触媒成分に加えてNO_x吸蔵材を助触媒として担持しており、NO_x吸蔵材は、リーン雰囲気で放出されるNO_xを吸着するので、これをリッチ雰囲気で放出させ、貴金属触媒により還元、無害化することができる。

【0003】

従来の触媒で、高比表面積材料のコート層を形成するのは、従来のコーディエライト担体が、必要な量の触媒成分を担持させるに十分な比表面積を有していないからである。しかしながら、担体の表面に、高比表面積材料のコート層を形成することは、重量増加による熱容量増加をまねき、触媒の早期活性化の面で不利であり、セルの開口面積が低下するため圧損が増加するといった不具合がある。そこで、本発明者等は、先に、基材セラミック表面に結晶格子中の欠陥、100nm以下の微細なクラック等からなる多数の細孔を有するセラミック担体を提案した（特願2000-104994）。このセラミック担体は、表面の多数の細孔に触媒を直接担持可能であり、比表面積を向上させるためにコート層を形成することなく、必要量の触媒成分を担持可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このセラミック担体は、セル壁表面に開口する多数の細孔に触媒を直接担持させるため、セル内を流通する排ガスの影響を受けやすく、多孔質のコート層内に保持される従来の触媒より、触媒被毒によるダメージが大きい。例えば、NO_x吸蔵材であるアルカリ金属、アルカリ土類金属は、排ガス中に含まれる硫黄被毒によって硫酸塩となり、NO_x吸着作用が失われる。また、三元触媒においても助触媒として添加される微量成分がダメージを受けるおそれがあった。

【0005】

そこで、本発明では、触媒を直接担持可能なセラミック担体を用いた触媒体において、排ガス中の被毒成分による触媒被毒を防止し、あるいは、被毒した触媒を再生することにより、耐被毒性を向上させることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状の担体に、触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体であって、被浄化ガス流れの上流側端面に近接して、被浄化ガス中の触媒被毒成分を捕集するトラップ層を設けたことを特徴とする。

【0007】

上記構成によれば、触媒体の上流にトラップ層を設けたことによって、排ガス等の被浄化ガス中に含まれる触媒被毒成分を捕集することができるので、触媒体に流入するガスから触媒被毒成分を排除し、触媒被毒を防止して、耐被毒性を向上させることができる。

【0008】

この場合、請求項2のように、上記トラップ層を、表面に多孔質セラミックをコートしたモノリス状の担体に、上記触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させて構成することができる。

【0009】

請求項3のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状の担体に、触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体であって、上記担体の被浄化ガス流れの少なくとも上流側端部に、被浄化ガス中の触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させて、該触媒被毒成分を捕集するトラップ層を設けたものである。このように、上記トラップ層を、触媒体の上流端部に一体に設けることもでき、同様の効果が得られる。

【0010】

請求項4のように、上記セラミック担体に担持される上記触媒が、貴金属からなる主触媒成分と、触媒被毒を受ける助触媒成分を有する時、この助触媒成分を、上記被毒成分を吸着するトラップ成分として用いることができる。上記助触媒成分は、上記被毒成分と反応しやすいので、触媒体上流でこれを除去し、触媒本体への影響を低減することができる。

【0011】

請求項5のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状の担体に、触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体であって、触媒被毒を受ける触媒の近傍に、被浄化ガス中の触媒被毒成分との反応によって生成する化合物を分解する触媒を配置したものである。

【0012】

上記構成では、セラミック触媒体内への被毒成分の侵入を防止する代わりに、被毒により生成する化合物を分解することによって、触媒を再生可能とする。このようにしても、触媒被毒による性能低下を防止し、耐被毒性を向上することができる。

【0013】

請求項6は、基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状の担体に、触媒を直接担持させてなるセラミック触媒体を再生する方法であって、上記担体を加熱する加熱手段を設け、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、上記加熱手段により上記担体を加熱し、触媒被毒成分を分解除去することにより触媒再生を行う。

【0014】

上記加熱手段により外部から熱エネルギーを加えることによって、被毒により生成する化合物を分解し、被毒成分を除去して触媒を再生することもできる。このように定期的に加熱して、触媒機能を回復させ、耐被毒性を向上することができる。

【0015】

請求項7のように、上記細孔は、上記基材セラミックの構成元素の一部を価数の異なる他の元素で置換することにより形成される欠陥にて構成することができる。この時、上記価数の異なる他の元素を、触媒能を有する金属元素とすると、細孔を形成すると同時に触媒能が得られるので好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。図1(a)において、本発明のセラミック触媒体1は、例えば、 NO_x 吸蔵還元触媒等に適用されるもので、基材セラミック表面に多数の触媒担持可能な細孔を有するモノリス状のセラミック担体に、触媒を担持させてなる。その上流側には、本発明の特徴部分である触媒被毒トラップ層2が近接して配置される。セラミック触媒体1において、セラミック担体の基材としては、例えば、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするものが好適に用いられ、これをモノリス状に成形、焼成して担体とする。コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、チタン酸アルミニウム、炭化珪素、ムライト等のセラミックを用いることができる。また、ハニカム構造体に限らず、ペレット状、粉末形状等、他の形状とすることもできる。 NO_x 吸蔵還元触媒に適用される場合、触媒成分として、通常、主触媒成分となる貴金属と、助触媒成分となる NO_x 吸蔵能を有する金属が担持される。 NO_x 吸蔵能を有する金属としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属が挙げられる。触媒成分を担持させる方法等については後述する。

【0017】

セラミック担体表面に形成される細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなり、 γ -アル

ミナ等の高比表面積のコート層を形成することなく、触媒成分を直接担持可能とする。触媒成分イオンの直径は、通常、0.1 nm程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔の直径あるいは幅は、その1000倍（100 nm）以下、好ましくは、1～1000倍（0.1～100 nm）、細孔の深さは、触媒成分イオンの直径の1/2倍（0.05 nm）以上であることが好ましい。また、従来と同等な量の触媒成分（1.5 g/L）を担持可能とするには、細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/L以上であるとよい。

【0018】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【0019】

結晶格子に酸素欠陥を形成するには、特願2000-104994に記載したように、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、Si（4+）、Al（3+）、Mg（2+）と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO（2-）を放出し、酸素欠陥が形成される。

【0020】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する O (2-) を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。あるいは、電気的中性を維持するために、Si、Al、Mg の一部を放出し、空孔が形成される。なお、これら欠陥の大きさは数オングストーム以下と考えられるため、窒素分子を用いた BET 法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない

【0021】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライト中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が 4.7 重量%未満 (酸素欠陥) または 4.8 重量%より多く (格子欠陥) なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が 4.7 重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は 17.2 より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は 16.99 より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が 4.8 重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は 17.6 より多くなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は 16.99 より大きくまたは小さくなる。

【0022】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミック表面の微細なクラックは、コーディエライト担体に、熱衝撃または衝撃波を与えることによって、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数形成される。担体の強度を確保するためには、クラックは小さい方がよく、幅が約 100 nm 以下、好ましくは約 10 nm 程度ないしそれ以下であるとよい。

【0023】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライト担体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライト担体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライト担体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、モノリス担体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

【0024】

コーディエライト担体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライト担体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。微細なクラックの発生量は、アモルファス相の量によって制御できる。また、熱衝撃の代わりに、超音波や振動等の衝撃波を与えることもでき、コーディエライト構造内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなった時に、微細なクラックが発生する。この場合の微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギーにより制御できる。

【0025】

触媒担持能を有する細孔のうち、セラミックを構成する元素の欠損は、液相法によりコーディエライト構成元素や不純物が溶出することによって形成される。例えば、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属またはアモルファス相自身が、高温高圧水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成され、これら元素の欠損が細孔となって、触媒を担持可能とする。また

は、気相法により、化学的または物理的に欠損を形成することもできる。例えば、化学的方法としてはドライエッチングが、物理的方法としてはスパッタエッチングが挙げられ、エッチング時間や供給エネルギー等により、細孔量を制御できる。

【0026】

このセラミック担体に、触媒成分として、主触媒成分となるPt、Rh、Pd等の貴金属と、助触媒成分となるNO_x吸蔵能を有する金属を担持することで、NO_x吸蔵還元触媒となるセラミック触媒体1が容易に得られる。NO_x吸蔵能を有する金属元素としては、例えば、Na、K、Rb、Cs、Fr等のアルカリ金属元素、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra等のアルカリ土類金属元素が挙げられ、これらのうち少なくとも1種類の金属元素を用いることで、セラミック担体にNO_x吸蔵能を持たせることができる。

【0027】

触媒成分を担持する場合には、触媒成分を溶媒に溶解して、コーディエライトハニカム構造体に含浸させる。これにより、格子欠陥やクラック等の細孔内に触媒成分が保持され、 γ -アルミナのコートなしに、0.1g/L以上の触媒成分を担持することができる。触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のコーディエライトハニカム構造体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばメタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透しにくいいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができる。触媒成分を含浸させた担体は、次いで、乾燥させた後、500～800℃で焼付ける。

【0028】

助触媒成分であるNO_x吸蔵能を有する金属元素を、上記方法でセラミック担体に担持させる場合には、主触媒成分と同時に担持しても、別工程で担持してもよい。また、NO_x吸蔵能を有する金属元素を担持させる他の方法として、セラミック担体の細孔が結晶格子中の欠陥からなる場合に、細孔を形成するための置換元素を、NO_x吸蔵能を有する金属元素とすることもできる。この方法を採用

すると、NO_x吸蔵能を有する金属元素を担持する工程を省略することができる。

【0029】

NO_x吸蔵能を有するK等のアルカリ金属元素、Ba等のアルカリ土類金属元素は、それぞれ価数が1+、2+であるため、価数の異なるセラミック構成元素と置換する形でセラミック中に含有させると、上述した細孔となる欠陥形成方法の③、④で説明したのと同様に価数の変化を補うために酸素の過不足が生じ、結晶格子に酸素欠陥または格子欠陥が形成される。コーディエライトの場合、構成元素の価数は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)であるので、欠陥形成元素としてアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素を使用し、より価数の大きな構成元素の位置に置換させることで、酸素欠陥からなる細孔を形成するとともに、NO_x吸蔵能を発現することができる。置換方法は、上記③、④で説明したのと同様で、Si源、Al源の少なくとも一部を、欠陥形成元素の化合物に代えたコーディエライト原料を用いればよい。

【0030】

ところで、助触媒成分である、K等のアルカリ金属元素、Ba等のアルカリ土類金属元素は、排ガス中に含まれるNO_xと反応して硝酸塩を形成することによりNO_xを吸着し、還元雰囲気の際に放出する。ところが、排ガス中に触媒被毒成分となる硫黄が存在すると、この硫黄と結合して硫酸塩を形成し、NO_x吸蔵材としての機能が失われる問題がある。

【0031】

そこで、本発明では、セラミック触媒体1の上流側端面に近接して、被浄化ガス中の触媒被毒成分を捕集するトラップ層2を設ける。ここでは、図1(b)のように、このトラップ層2を、表面に細孔を形成することなく通常の方法で作製したモノリス担体に、γ-アルミナ等の多孔質セラミックを薄くコートし、触媒被毒成分を吸着するトラップ成分を担持させて構成する。コート層を形成することで被毒成分を捕集しやすくなる。セラミック担体の基材としては、例えば、コーディエライトを主成分とするものが好適に用いられ、セラミック触媒体1と同一形状のモノリス状に成形、焼成して担体とする。担体の流路方向の長さは、通

常、セラミック触媒体 1 よりも短く形成される。

【0032】

被毒成分を吸着するトラップ成分には、触媒被毒を受ける成分、つまり、NO_x吸蔵還元触媒であれば、助触媒成分であるアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素が好適に用いられる。例えば、セラミック触媒体 1 においてアルカリ土類金属元素である Ba を助触媒成分として用いた場合には、図 1 (b) のように、触媒被毒成分を吸着するトラップ成分としても Ba を用い、通常モノリス担体の表面に γ -アルミナ等のコート層を形成する際に同時に担持させればよい。担持方法としては、 γ -アルミナを水に溶かし、この溶液に Ba の化合物、例えば硝酸バリウムを溶かして、攪拌した後、モノリス担体を浸漬して、乾燥させ、500～800℃で焼成してトラップ層 2 とする。この際のコート層の厚さは、例えば 1 μ m 程度に薄く形成すればよい。

【0033】

このトラップ層 2 を、セラミック触媒体 1 の上流に配置することで (図 1 (a))、触媒被毒を受けやすい Ba を用いて、排ガス中の被毒成分である硫黄を吸着し、硫酸バリウムとして、捕集することができる。よって、セラミック触媒体 1 に流入するガス中の触媒被毒成分を除去されるので、セラミック触媒体 1 に助触媒成分として担持される Ba の被毒を防止し、耐被毒性を向上させることができる。ここで、トラップ層 2 に必要な、触媒被毒成分を吸着するトラップ成分の担持量は、セラミック触媒体 1 の触媒金属の 20 mol % 以上とするのがよい。これは、セラミック触媒体 1 が劣化すると、通常、20%程度浄化性能が低下することから、この性能低下が全て被毒によるものと考えれば、少なくとも 20 mol % 以上を担持させることが必要になるからである。

【0034】

図 2 (a) のように、トラップ層 2 をセラミック触媒体 1 と一体に設けることもできる。この場合には、被毒成分を吸着するトラップ成分が、他の触媒とともにセラミック触媒体 1 の担体に直接担持されることになる。ここでは、担体の上流側端部 A に、被毒成分を吸着するトラップ成分を担持してトラップ層 2 としているが、例えば、担体の全体に分散担持させても、上流側から下流側へ向けて濃

度を変化（高濃度から低濃度へ）させてもよい。担持方法としては、図2（b）のように、例えば、助触媒成分であるBaを置換元素として細孔となる欠陥を形成したセラミック担体に、主触媒成分である貴金属を担持させたセラミック触媒体1を得、そのトラップ層2形成部位を、さらに、硝酸バリウム0.2mol/1Lのエタノール溶液に浸漬、乾燥させて、500～800℃で焼付ける方法が採用される。この時、図2（b）のように、トラップ層2形成部位において、主触媒成分である貴金属を取り囲むように担持されるとより好ましい。

【0035】

上記実施の形態では、本発明をNO_x吸蔵還元触媒に適用した例について説明したが、他の触媒においても、触媒被毒を受ける成分と同じものを、触媒被毒成分を吸着するトラップ成分として担持させたトラップ層2を設けることによって、被毒成分を捕集し、セラミック触媒体1の被毒を防止することができる。例えば、三元触媒として使用した時に、貴金属触媒とともに担持され、同様に排ガス中の硫黄の影響を受けやすいZn、Pb、Fe等の助触媒成分についても、これらを担持させたトラップ層2によって、同様の効果が得られる。

【0036】

また、図3に第3の実施の形態として示すように、トラップ層2を設ける代わりに、セラミック触媒体1の触媒再生装置として、セラミック触媒体1を加熱するヒータ3等の加熱手段を設け、触媒被毒により触媒性能が低下した時に、通電手段4により上記ヒータ3に通電してセラミック触媒体1を加熱し、触媒被毒成分を分解除去するようにしてもよい。例えば、NO_x吸蔵還元触媒であれば、650℃以上の高温で1分間以上維持する制御を行うことにより、Baの触媒性能を回復することができる。

【0037】

さらに、NO_x吸蔵還元触媒において、セラミック触媒体1に主触媒であるRhを過剰に担持させ、リッチ雰囲気（還元雰囲気）の時に、H₂を多く発生させて、硫酸塩：BaSO₄を分解するようにしてもよい。

【0038】

以上のように、本発明によれば、セラミック触媒体1の触媒被毒を防止して、

その耐被毒性を大きく向上させることができる。なお、図 1 (a) では、構成を分かりやすくするために、セラミック触媒体 1 とトラップ層 2 を間隔をおいて配置しているが、密接させて配置してももちろんよい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) は本発明の第 1 の実施の形態におけるトラップ層とセラミック触媒体の配置を示す全体斜視図、(b) はその部分拡大図である。

【図 2】

(a) は本発明の第 2 の実施の形態におけるトラップ層とセラミック触媒体の配置を示す全体斜視図、(b) はその部分拡大図である。

【図 3】

本発明の第 3 の実施の形態を示すセラミック触媒体の全体構成図である。

【符号の説明】

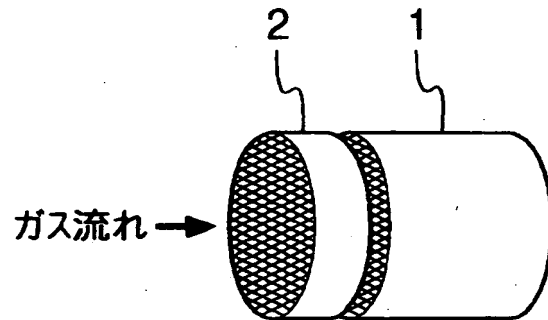
- 1 セラミック触媒体
- 2 トラップ層

【書類名】

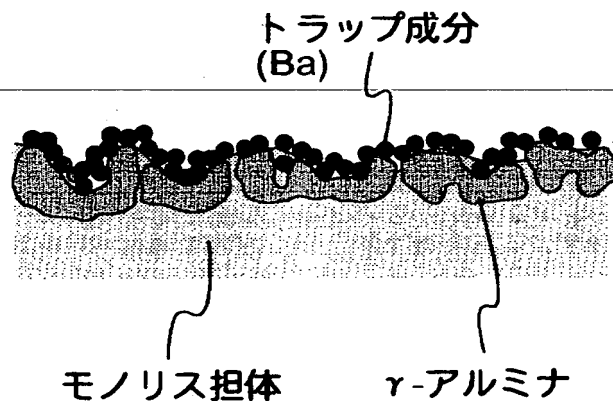
図面

【図 1】

(a)

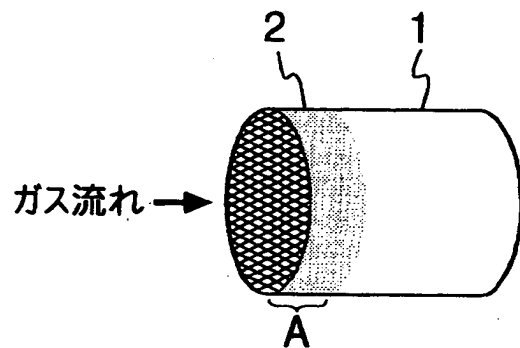


(b)

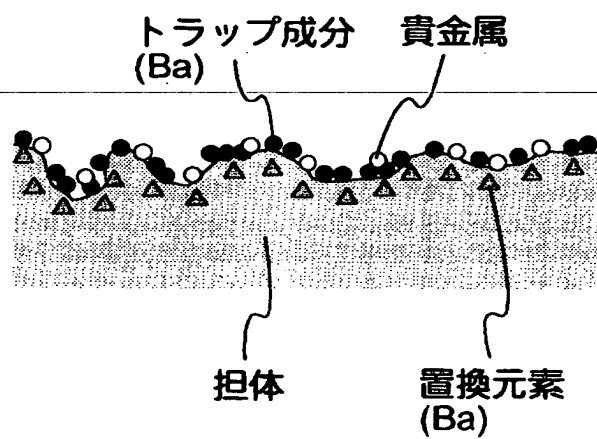


【図 2】

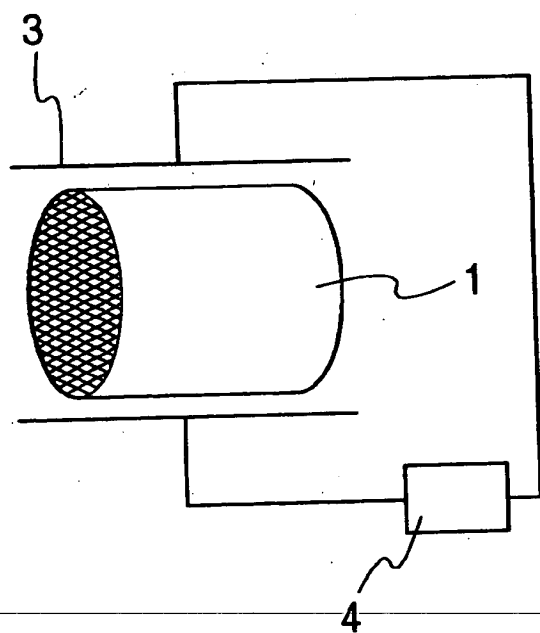
(a)



(b)



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒を直接担持可能なセラミック担体を用いた触媒体において、排ガス中の被毒成分による触媒被毒を防止し、あるいは、被毒した触媒を再生することにより、耐被毒性を向上させる。

【解決手段】 コーディエライトの構成元素の一部を置換して細孔となる欠陥を形成したモノリス担体に、主触媒成分と助触媒成分を直接担持させてセラミック触媒体とし、その上流側に、排ガス中の触媒被毒成分である硫黄を捕集するトラップ層を設ける。トラップ層により、排ガス中に含まれる硫黄を捕集することができるので、触媒体に流入するガスから触媒被毒成分を排除し、触媒被毒を防止する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名 株式会社デンソー

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地
氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所
